

AN: PAT 1991-045580
TI: Rhenium-contg. coating to protect gas turbine parts
improves corrosion and oxidn. resistance at high temps.
PN: **EP412397-A**
PD: 13.02.1991
AB: Production coating for metallic components contains in wt.%
:- 1-20 Re; 22-50 Cr; 0-15 Al whereby Cr + Al is 25-53%; 0.3-2
of at least one rare earth metal such as Y; 0-3 Si; balance at
least one from Fe, Bi, Co plus impurities and selected elements
such as 0-5 Hf, 0-12 W; 0-10 Mn; 0-5 Ta; 0-5 Ti; 0-4 Nb; 0-2 Zr
with total of selected elements being max. 15%, pref. 0-8%;
Esp. for coating gas turbine parts made of Ni- and Co-based
superalloys. Improves the corrosion oxidation resistance in
working temperature range 600-1150 deg.C. This means stationary
turbines can be present in starting temp. atmos. of above 1200
deg.C.
PA: (SIEI) SIEMENS AG;
IN: CZECH N; SCHMITZ F;
FA: **EP412397-A** 13.02.1991; JP3305709-B2 24.07.2002;
DE3926479-A 14.02.1991; JP03120327-A 22.05.1991;
US5154885-A 13.10.1992; US5268238-A 07.12.1993;
US5273712-A 28.12.1993; **EP412397-B1** 25.03.1998;
DE59010817-G 30.04.1998;
CO: CH; DE; EP; FR; GB; IT; JP; LI; SE; US;
DR: CH; DE; FR; GB; IT; LI; SE;
IC: C22C-019/00; C22C-019/05; C22C-019/07; C22C-030/00;
C22C-038/00; C22C-038/18; C22C-038/58; C23C-030/00;
F02C-007/30;
MC: M13-H04; M26-B13;
DC: M13; M26; Q52;
PR: DE3926479 10.08.1989;
FP: 13.02.1991
UP: 28.08.2002

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 412 397 A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90114610.0

⑮ Int. Cl. 5: C23C 30/00, C22C 19/00

⑭ Anmeldetag: 30.07.90

⑯ Priorität: 10.08.89 DE 3926479

⑰ Anmelder: Siemens Aktiengesellschaft
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.91 Patentblatt 91/07

⑰ Erfinder: Czech, Norbert, Dr.
Heissener Strasse 58
F-4300 Essen(DE)
Erfinder: Schmitz, Friedhelm
Elisabethstrasse 39
D-4220 Dinslaken(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

④ Rheniumhaltige Schutzbeschichtung mit grosser Korrosions- und/oder Oxidationsbeständigkeit.

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Korrosions- bzw. Oxidationsschutzbeschichtung für metallische Bauteile, insbesondere Gasturbinen-Bauteile aus Superlegierungen auf Nickel- oder Kobalt-Basis. Durch Zugabe von Rhenium kann die Standzeit von Schutzbeschichtungen, insbesondere des Typs MCrAlY, unter korrosiven oder oxidierenden Bedingungen erhöht werden. Die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung enthält neben einigen Wahlkomponenten und Verunreinigungen folgende Bestandteile (in Gewichtsprozent): 1 - 20 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %, 22 - 50 % Chrom, 0 - 15 % Aluminium, wobei der Anteil von Chrom und Aluminium zusammen mindestens 25 % und höchstens 53 % ist, 0,3 - 2 % Yttrium, 0 - 3 % Silizium, Rest hauptsächlich mindestens eines der Elemente aus Eisen, Nickel, Kobalt, vorzugsweise eines der Elemente aus Nickel, Kobalt. Für bestimmte Anwendungen qualifizierte Schutzbeschichtungen können durch Zugabe schon geringer Anteile von Rhenium bezüglich der Standzeit unter korrosiven Bedingungen erheblich verbessert werden.

EP 0 412 397 A1

RHENIUMHALTIGE SCHUTZBESCHICHTUNG MIT GROSSER KORROSIONS- UND/ODER OXIDATIONSBESTÄNDIGKEIT

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Schutzbeschichtung für metallische Bauteile, insbesondere Gasturbinenbauteile aus Superlegierungen auf Nickel- oder Kobalt-Basis Schutzbeschichtungen für metallische Bauteile, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind nach dem Stand der Technik in großer Zahl bekannt. Die meisten dieser Beschichtungen sind unter dem Sammelnamen MCrAlY bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus Eisen, Nickel, Kobalt steht und weitere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und Yttrium oder ein dem Yttrium äquivalentes Element aus der Gruppe der seltenen Erden sind. Typische Beschichtungen dieser Art sind beispielsweise aus der US-PS 4,005,989 bekannt. Aus der US-PS 4,034,142 ist weiter bekannt, daß ein zusätzlicher Anteil an Silizium die Eigenschaften solcher Schutzbeschichtungen weiter verbessern kann. Aus der EP-A 0 194 392 sind weiterhin zahlreiche spezielle Zusammensetzungen für Schutzbeschichtungen des obigen Typs mit Beimischungen weiterer Elemente für verschiedene Anwendungszwecke bekannt. Dabei ist auch das Element Rhenium mit Beimischungen bis 10 % (Gewichtsprozent) neben vielen anderen Wahlkomponenten erwähnt. Wegen des durchgängig geringen Chromgehaltes aller in diesem Dokument angegebenen Schichten von unter 20 % und den ansonsten wenig spezifizierten weiten Bereichen der möglichen Beimischungen ist jedoch keine der angegebenen Beschichtungen für besondere Bedingungen qualifiziert, die z. B. bei stationären Gasturbinen mit hoher Eintrittstemperatur auftreten, wenn diese außer im Vollastbetrieb auch im Teillastbetrieb über längere Zeiträume betrieben werden, oder bei verwandten Verwendungen, z. B. in Flugtriebwerken.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Schutzbeschichtung zu schaffen, die eine hohe Korrosionsfestigkeit sowohl bei mittleren Temperaturen wie auch bei hohen Temperaturen aufweist. Die Korrosions- und Oxidationseigenschaften sollen im Temperaturbereich von 600 bis 1150 °C so verbessert werden, daß insbesondere solche Schutzbeschichtungen bei stationären Gasturbinenanlagen mit Eintrittstemperaturen von beispielsweise oberhalb 1200 °C, die im Teillast- oder Vollastbereich arbeiten, eingesetzt werden können. Auch die Korrosionsfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit von Beschichtungen für andere Anwendungsfälle soll erhöht werden.

Die Lösung dieser Aufgabe wird durch eine Schutzbeschichtung erreicht, die folgende Bestand-

teile enthält (in Gewichtsprozent):

- 1 - 20 % Rhenium,
- 22 - 50 % Chrom,
- 0 - 15 % Aluminium, wobei der Anteil von Chrom und Aluminium zusammen mindestens 25 % und höchstens 53 % ist,
- 5 0,3 - 2 % insgesamt mindestens eines reaktiven Elementes aus der Gruppe der seltenen Erden, insbesondere Yttrium,
- 10 0 - 3 % Silizium,
- Rest mindestens eines der Elemente aus Eisen, Nickel, Kobalt, vorzugsweise nur Nickel und/oder Kobalt. Die Schutzbeschichtung kann natürlich die üblichen erschmelzungsbedingten Verunreinigungen und die für Legierungen dieser Art üblichen Beimischungen enthalten. Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, daß bestimmte Wahlkomponenten eine Schutzbeschichtung nicht beeinflussen oder unter verschiedenen Gesichtspunkten ihre Herstellung oder ihre Eigenschaften sogar verbessern. Die vorliegende Erfindung soll auch Schutzbeschichtungen mit einem Gesamtanteil der Wahlkomponenten von max. 15 %, insbesondere im Bereich von wenigen Prozent, umfassen. Typische aus der Literatur bekannte Wahlkomponenten für Schutzbeschichtungen und ihre Anteile sind:
- 20 0 - 5 % Hafnium,
- 0 - 12 % Wolfram,
- 0 - 10 % Mangan,
- 25 0 - 15 % Tantal,
- 0 - 5 % Titan,
- 0 - 4 % Niob,
- 30 0 - 2 % Zirkon.

Die vorliegende Erfindung nutzt aus, daß Rhenium als Beimischung bei Schutzbeschichtungen deren Lebensdauer unter korrosiven oder oxidierenden Einflüssen erheblich verbessern kann, wobei seine Wirkung trotz des geringeren Preises den positiven Wirkungen von Platin und anderen Platinmetallen ähnelt. Die Zugabe von Rhenium kann daher für unterschiedliche Zwecke optimierte Schichten weiter verbessern.

Als für Anwendungen z. B. bei stationären Gasturbinen günstige Bereiche haben sich 1 - 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %, insbesondere etwa 7 % erwiesen. Für diese Anwendung ist im Hinblick auf die Duktilität ein Aluminiumgehalt von 7 - 9 %, vorzugsweise etwa 8 % geeignet. Um bei mittleren Temperaturen bis etwa 900 °C eine gute Korrosionsbeständigkeit zu erreichen, sollte ein Anteil an Chrom von 28 - 32 % vorgesehen werden. Hierbei unterstützt ein Anteil von 1 - 2 % Silizium die Wirkung von Chrom und Aluminium und begünstigt die Haftung einer sich wegen des Aluminium-

anteils ausbildenden schützenden Aluminiumoxydschicht. Ein Anteil von 25 - 35 % Nickel verbessert die Duktilität und verringert gleichzeitig die Interdiffusion gegenüber dem Grundwerkstoff des beschichteten Bauteiles, sofern es sich um einen Nickel-Basis-Grundwerkstoff oder eine Superlegierung mit hohem Nickelanteil handelt. Der Restanteil Kobalt bewirkt gute Korrosionseigenschaften bei hohen Temperaturen, die durch den Rheniumanteil weiter verbessert werden.

Für stationäre Gasturbinen mit hoher Eintrittstemperatur oberhalb von beispielsweise 1200 °C ist daher folgende Zusammensetzung qualifiziert:

1 - 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %,
 25 - 35 % Nickel, vorzugsweise etwa 30 %,
 28 - 32 % Chrom, vorzugsweise etwa 30 %,
 7 - 9 % Aluminium, vorzugsweise etwa 8 %,
 1 - 3 % Silizium, vorzugsweise etwa 1,5 %,
 0,3 - 2 % Yttrium, vorzugsweise etwa 0,6 %,
 Rest Kobalt, erschmelzungsbedingte Verunreinigungen und Wahlkomponenten wie oben erwähnt. Ein bevorzugter Anwendungsbereich für diese Schutzbeschichtungen sind die vorderen Schaufeln und Bauteile im Eintrittsbereich einer stationären Gasturbine mit bei Vollast hoher Eintrittstemperatur, die zeitweise auch im Teillastbereich betrieben werden soll.

Für andere Anwendungen, z. B. Flugtriebwerke kann ein Rhenium-Anteil ebenfalls die Lebensdauer dort benutzter Schichten erhöhen. Hierfür ist folgende Zusammensetzung als Beispiel anzugeben:

1 - 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %,
 22 - 26 % Chrom,
 9 - 15 % Aluminium, vorzugsweise 10 - 13 %,
 0,3 - 2 % insgesamt mindestens eines reaktiven Elementes aus der Gruppe der seltenen Erden, insbesondere Yttrium,
 0 - 30 % Kobalt, vorzugsweise 0 - 15 %,
 0 - 3 % Silizium, vorzugsweise 1 - 2 %,
 Rest hauptsächlich Nickel, sowie Verunreinigungen und Wahlkomponenten wie oben erwähnt.

Auch bei Schichten, die besonders gegen Korrosion bei etwa 600 bis 850 °C (sogenannte HTK II) ausgelegt sind, bringt eine erfindungsgemäße Beimischung von Rhenium Vorteile, z. B. in folgender Zusammensetzung:

1 - 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %,
 25 - 50 % Chrom, vorzugsweise 35 - 45 %,
 0 - 3 % Aluminium, vorzugsweise 0 - 1 %,
 0,3 - 2 % Yttrium, vorzugsweise 0,6 %
 0,3 - 3 % Silizium, vorzugsweise 1 - 2 %,
 Rest hauptsächlich mindestens eines der Elemente aus Eisen, Kobalt, Nickel, sowie Verunreinigungen und Wahlkomponenten wie oben erwähnt.

Die vorliegende Erfindung beschränkt sich nicht auf die angegebenen Beispiele, sondern umfaßt generell die Verbesserung von gegen Korrosion und Oxidation unter verschiedenen Bedingun-

gen spezifizierten Schichten durch Zugabe kleiner oder größerer Anteile an Rhenium.

5 Ansprüche

1. Schutzbeschichtung für metallische Bauteile, insbesondere Gasturbinenbauteile aus Superlegierungen auf Nickel- oder Kobalt-Basis, enthaltend folgende Bestandteile (in Gewichtsprozent):
 1 - 20 % Rhenium,
 22 - 50 % Chrom,
 0 - 15 % Aluminium, wobei der Anteil von Chrom und Aluminium zusammen mindestens 25 % und höchstens 53 % ist,
 0,3 - 2 % insgesamt mindestens eines reaktiven Elementes aus der Gruppe der seltenen Erden, insbesondere Yttrium,
 0 - 3 % Silizium,
 Rest hauptsächlich mindestens eines der Elemente aus Eisen, Nickel, Kobalt und Verunreinigungen, sowie folgende Wahlkomponenten:
 0 - 5 % Hafnium,
 0 - 12 % Wolfram,
 0 - 10 % Mangan,
 0 - 5 % Tantal,
 0 - 5 % Titan,
 0 - 4 % Niob,
 0 - 2 % Zirkon,
 wobei der Gesamtanteil der Wahlkomponenten 0 bis maximal 15 % beträgt, vorzugsweise 0 - 8 %.
2. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, wobei der Rheniumanteil 1 bis 15 % ist.
3. Schutzbeschichtung nach Anspruch 2, wobei der Rheniumanteil 4 bis 10 % ist.
4. Schutzbeschichtung nach Anspruch 3, wobei der Rheniumanteil etwa 7 % ist.
5. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei der Aluminiumanteil 7 bis 9 %, vorzugsweise etwa 8 % ist.
6. Schutzbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Siliziumanteil 1 bis 2 % ist.
7. Schutzbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Chromanteil 28 bis 32 % ist.
8. Schutzbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Nickelanteil 25 bis 35 % ist.
9. Schutzbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kobaltanteil 25 bis 35 % ist.
10. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, enthaltend:
 5 - 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %,
 25 - 35 % Nickel, vorzugsweise etwa 30 %,
 28 - 32 % Chrom, vorzugsweise etwa 30 %,
 7 - 9 % Aluminium, vorzugsweise etwa 8 %,

1 - 3 % Silizium, vorzugsweise etwa 1,5 %,
0,3 - 2 % Yttrium, vorzugsweise etwa 0,6 %,
Rest hauptsächlich Kobalt und Verunreinigungen.

11. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, enthal-
tend:

5

1 - 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %,

22 - 26 % Chrom,

9 - 15 % Aluminium, vorzugsweise 10 - 13 %,
insgesamt 0,3 - 2 % mindestens eines reaktiven
Elementes aus der Gruppe der seltenen Erden, 10
insbesondere Yttrium,

0 - 30 % Kobalt, vorzugsweise 0 - 15 %,

0 - 3 % Silizium, vorzugsweise 1 - 2 %

Rest hauptsächlich Nickel und Verunreinigungen.

12. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, enthal-
tend:

15

1 - 15 % Rhenium, vorzugsweise 4 - 10 %,

25 - 50 % Chrom, vorzugsweise 35 - 45 %,

0 - 3 % Aluminium, vorzugsweise 0 - 1 %,

0,3 - 2 % Yttrium, vorzugsweise etwa 0,6 %, 20

0 - 3 % Silizium, vorzugsweise 1 - 2 %,

Rest hauptsächlich mindestens eines der Elemente
aus Eisen, Kobalt, Nickel und Verunreinigungen.

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 4610

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
X	US-A-4 451 299 (J.G. SMEGGIL) * Spalte 2, Zeilen 63-68; Spalte 3, Zeilen 1-16 *	1-12	C 23 C 30/00 C 22 C 19/00		
A	FR-A-2 463 192 (HOWMET TURBINE COMPONENTS CORP.) * Seite 1, Zeilen 12-19; Patentansprüche 1,2 *	1-12			
A	DE-A-1 758 010 (MERZ) * Patentansprüche 1,3 *	1			
A	DE-A-2 526 683 (CABOT CORP.) * Seite 1; Patentanspruch 1 *	1			
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)					
C 23 C C 22 C					
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
Den Haag	15 November 90	ELSEN D.B.A.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet					
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie					
A: technologischer Hintergrund					
O: nichtschriftliche Offenbarung					
P: Zwischenliteratur					
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					
E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist					
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument					
L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument					
&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)